

ÉRTEKEZÉSEK EMLÉKEZÉSEK

KÖRÖS ENDRE

PERTURBÁLT
KÉMIAI
OSZCILLÁTOROK
DINAMIKÁJA



93

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST



ÉRTEKEZÉSEK
EMLÉKEZÉSEK

ÉRTEKEZÉSEK EMLÉKEZÉSEK

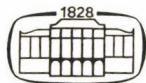
SZERKESZTI
TOLNAI MÁRTON

KÖRÖS ENDRE

PERTURBÁLT
KÉMIAI
OSZCILLÁTOROK
DINAMIKÁJA

AKADÉMIAI SZÉKFOGLALÓ

1990. OKTÓBER 16.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

A kiadványsorozatban a Magyar Tudományos Akadémia 1982.
évi CXLII. Közgyűlése időpontjától megválasztott rendes
és levelező tagok székfoglalói — önálló kötetben — látnak
napvilágot.

A sorozat indításáról az Akadémia főtitkárának 22/1/1982.
számú állásfoglalása rendelkezett.

ISBN 963 05 6320 7

Kiadja az Akadémiai Kiadó, Budapest

© Kőrös Endre, 1992

Minden jog fenntartva, beleértve a sokszorosítás, a nyilvános
előadás, a rádió- és televízióadás, valamint a fordítás jogát,
az egyes fejezeteket illetően is.

Printed in Hungary

TARTALOM

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Bevezetés | 7 |
| 2. A bromátoszczillátorokról | 9 |
| 3. Korai kutatási eredményeink (1970—1980) | 12 |
| 4. Perturbált bromátoszczillátorok vizsgálata | 16 |
| 4.1. A bromátoszczillátorok perturbálása γ -sugárzással | 17 |
| 4.2. A bromátoszczillátorok perturbálása bromidion- megkötő fémionokkal | 19 |
| 4.3. Halogenid és pszeudohalogenid perturbálta bro- mátoszczillátorok | 23 |
| 5. Záró gondolatok | 29 |
| Köszönetnyilvánítás | 36 |
| Irodalom | 38 |

1. BEVEZETÉS

A nem lineáris dinamikát mutató rendszerek kísérleti vizsgálata és elméleti alapjainak tisztázása az utolsó két évtizedben a kutatások előterébe került. Ez az érdeklődés többek között azzal is magyarázható, hogy a reagáló kémiai rendszerek között találtak olyanokat, amelyek időbeli lefolyása különleges viselkedésre utal: a reakció során a közttermékek koncentrációja szélső értékek között változott, vagyis koncentrációoszcilláció lépett fel, a reakciótermékek esetében pedig a képződés sebessége mutatott periodicitást. Ezen reakciók — amelyeket oszcilláló vagy periodikus reakciónak nevezünk — közül néhánynak a részletes kémiai mechanizmusát már a hetvenes évek során sikerült tisztázni és egyben azt is megállapítani, hogy a különös viselkedést autokatalízis és visszacsatolás időben kedvező kapcsolata okozza.

Mivel a periodikus jelenségek az anyag szerveződésének magasabb szintjén (pl. biológiai szinten) igen gyakoriak, így érthető, hogy más területek kutatóinak figyelme a kémiai rendszerekben tapasztalható, időbeli oszcillációt okozó reakciókapcsolatok és elsősorban a modellmechanizmusok felé irányult. Az élettudományok területén kutatók érdeklődését azért

is keltették fel a kémiai rendszerek, mert — már 1970-ben — arról értesülhettek, hogy bizonyos redoxirendszerekben kémiai hullámok, spirális és mozaik szerkezetek is kialakulhatnak. Úgy vélték, hogy ezek esetleg modelljei lehetnek a biológiai struktúrák kialakulásának és közelebb vihetnek a morfogenezis kémiai alapjainak tisztázásához.

Az évek folyamán a különböző tudományterületek (kémiai, fizikai, biológiai stb.) kutatói egyre több érintkezési pontot találtak (kezdetben véletlenül, később tudatosan), és ennek eredményeképpen széles körű együttműködés és információcsere jött létre, illetve van folyamatosan kialakulóban.

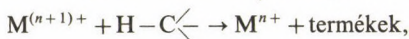
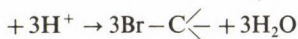
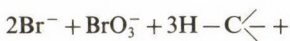
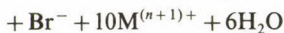
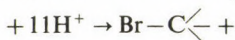
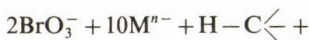
2. A BROMÁTOSZCILLÁTOROKRÓL

A kémia területén az oszcilláló jellegű mutató folyamatok vizsgálata felé akkor fordult a figyelem, amikor ZSABOTYINSZKIJ munkássága révén [1] a 60-as évek közepén ismertté vált BELOUSZOV több mint egy évtizeddel korábbi megfigyelése, miszerint a citromsav cériumion-katalizált bromátos oszcillációja során koncentrációoszcilláció lép fel. BELOUSZOV véletlenül a kémiai oszcillátorok legfontosabb típusának, a bromátoszczillátoroknak első képviselőjét fedezte fel.

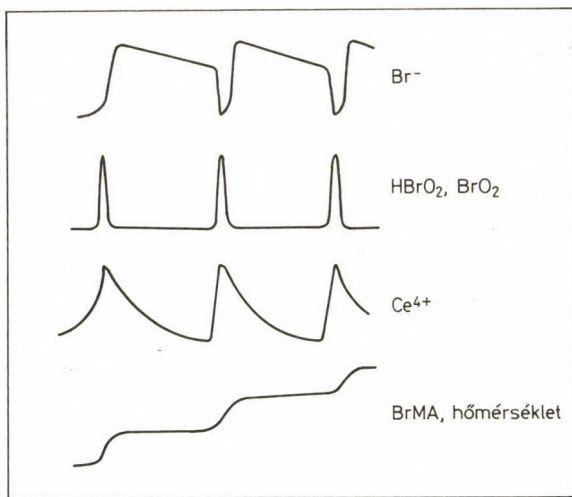
A bromátion, mint azt későbbi kutatások feltárták, számos szerves vegyülettel (pl. alifás polikarbonsavakkal, alifás és aliciklikus ketonokkal) katalizátor jelenlétében, zárt rendszerben oszcilláló jelleggel reagál. Katalizátorként egyelektronos, 1,0 V standard redoxipotenciál fölötti rendszerek ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$; $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$; $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$; $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$) alkalmazhatók. A szerves szubsztrátummal szemben pedig az a követelmény, hogy bromáttal lassan reagáljon, továbbá brómozható és oxidálható legyen.

A katalizált bromátoszczillátorokban lejátszódó folyamatok bruttó lépései a követ-

kezők:



ahol M^{n+} és $\text{M}^{(n+1)+}$ a katalizátor redukált, illetve oxidált alakja. A bromátoszillátorokra jellemző és kísérleti úton is mérhető koncentráció-idő görbéket az 1. ábra mutatja.



1. ábra. A Belousov—Zsabotyinszkij oszcilláló reakció jellemző koncentráció-idő görbéi

Az 1. ábrán feltüntetett görbék­ből látható, hogy a reagáló rendszerben a hirtelen koncentráció­változások szinkronizáltak jelennek meg, továbbá, hogy a reakció köz­termékeinek (Br^- , BrO_2 , $\text{M}^{(n+1)+}$) koncentrációja időben szélső értéket vesz fel, vagyis oszcillál, a végtermékek (CO_2 , BrMA = brómmalonsav), valamint a hőfejlődés esetében pedig a képződés­sebességek mutatnak periodicitást.

A bromátot, szerves szubsztrátumot, katalizátort és savat tartalmazó reagáló rendszert Belouszov—Zsabotyinszkij (BZ)-rendszernek nevezzük. Ez a katalizált bromátosz­cillátorok legalaposabban vizsgált típusa.

A BZ-rendszereken kívül említést érdemel­nek még a *kettős szubsztrátumú rendszerek*, amelyekben az egyik szubsztrátum csak oxidálódik (pl. oxálsav), a másik csak brómozódik (pl. aceton), továbbá a csak *oxidálható szubsztrátumú rendszerek*, amelyekben a redukálószert (pl. oxálsav vagy H_2PO_2^-) a bromát csak oxidálni tudja, és ennek következtében végtermékként bróm is keletkezik, amelyet a rendszerből folyamatosan el kell távolítani (pl. nitrogénárammal).

3. KORAI KUTATÁSI EREDMÉNYEINK (1970—1980)

Az oszcilláló kémiai reakciókkal kapcsolatos kutatásaim 1970-ben kezdődtek el az Oregoni Egyetem Kémiai Tanszékén, Eugene-ban. Richard M. Noyesszal és Richard J. Fielddel azt tűztük ki célul, hogy feltárjuk a BZ-reakció mechanizmusát és ennek kapcsán igyekszünk tisztázni a reakció oszcilláló jellegének okát.

Vizsgálataink alapján arra a megállapításra jutottunk, hogy a reagáló BZ-rendszert két, egymástól többé-kevésbé független, kinetikai állapot jellemzi. Azt pedig, hogy a rendszer egy adott időpontban melyik kinetikai állapotban van, azt az aktuális bromidion-koncentráció szabja meg.

Bizonyos bromidion-koncentráció fölött a bromát és a bromidion közötti reakció a domináló (I. kinetikai állapot). Amint a bromidion-koncentráció egy kritikus érték ($[Br^-]_{krit}$) alá csökken, a rendszer igen gyorsan a II. kinetikai állapotba kerül, amelyet a brómosav autokatalitikus képződése jellemez. A II. kinetikai állapotba való átmenet során oxidálódik a katalizátor is. Ez utóbbit a rendszerben jelenlévő szerves vegyületek redukálják (III. egyenlet) [2].

A kritikus bromidion-koncentrációt a megfelelő sebességi állandó értékekből számított-

tuk ki, és azt a kísérletileg mért értékekkel jól megegyezőnek találtuk.

A javasolt kémiai mechanizmus (amely ma már FKN-mechanizmus néven ismert az irodalomban) alapján dolgozta ki FIELD és NOYES az Oregonator modellt [3], amelynek kapcsolatát az FKN-mechanizmushoz az alábbiakban mutatjuk be:

| FKN-mechanizmus | Oregonator |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| I. kinetikai állapot | |
| $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{HOBr}$ | $\text{A} + \text{Y} \rightarrow \text{X} + \text{P}$ |
| $\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HOBr}$ | $\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{P}$ |
| $\text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | |
| $\text{Br}_2 + \text{CH} \rightarrow \text{CBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$ | |
| II. kinetikai állapot | |
| $\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | $\text{A} + \text{X} \rightarrow 2\text{X} + \text{Z}$ |
| $\text{BrO}_2 + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+}$ | $\text{X} + \text{X} \rightarrow \text{Q}$ |
| $2\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$ | |
| III. | |
| $\text{Ce}^{4+} \xrightarrow[\text{BrO}_3^-]{\text{H}-\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}} \text{Ce}^{3+} + \text{Br}^- + \text{termékek}$ | $\text{Z} \rightarrow f\text{Y}$ |

ahol $\text{A} \equiv \text{BrO}_3^-$; $\text{X} \equiv \text{HBrO}_2$; $\text{Y} \equiv \text{Br}^-$; $\text{Z} \equiv 2\text{Ce}^{4+}$; P és Q végtermékek; $f \geq 1$.

A későbbi évek során az FKN-mechanizmust a szerves vegyület (malonsav) reakcióinak figyelembevételével jelentősen bővítették [4]. Legújabban pedig 80 elemi reakciót magában foglaló igen részletes mechanizmusról olvashatunk [5].

1977-ben ORBÁN MIKLÓSSal azt a megfigyélést tettük, hogy aromás vegyületek egy csoportja — elsősorban fenol- és anilinszármazékok — katalizátor nélkül is oszcilláló jelleggel reagálnak bromáttal. Ezeket a rendszereket nem katalizált vagy aromás bromátoszillátoroknak neveztük el [6, 7].

A nem katalizált bromátoszillátorokban a szerves reakciók a katalizált rendszerekre kidolgozott brómoxi kémia alapján értelmezhetők. A szerves reakciók még minden részletükben nem tisztáztak; oxidációs, brómozási és oxidatív brómozási reakciókkal kell elsősorban számolnunk [8].

Azt találtuk, hogy a nem katalizált bromátoszillátorok dinamikus viselkedése igen változatos:

1. az oszcilláló szakasz különböző lefutású lehet:

- a) csökkenő amplitúdójú,
- b) növekvő amplitúdójú,
- c) csillapíthatatlan (rövid élettartamú),
- d) hosszú indukciós szakasz után induló;

továbbá megfigyelhető ezen rendszerekben:

2. bistabilitás,
3. gerjeszthetőség és
4. perturbációra való érzékenység.

Korai munkáink közé tartozik még a kémiai oszcilláció aktiválási energiájának kiszámítása [9] és a kémiai oszcillációt kísérő hőváltozások tanulmányozása. Ez utóbbival kapcsolatban megállapítottuk, hogy a kémiai oszcilláció so-

rán a hőfejlődés sebessége periodikus [10], és megmértük a bruttó reakciók reakcióhőjét a malonsavas és az almasavas oszcilláló rendszerekben.

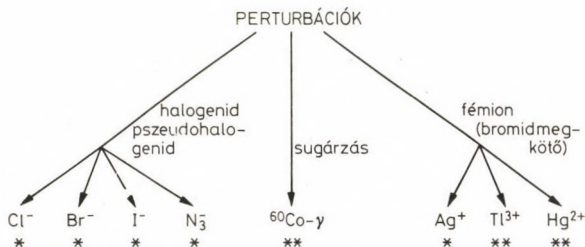
A hetvenes évek második felében foglalkoztunk a preoszcillációs szakasz vizsgálatával és ennek kapcsán sikerült jelentős előrehaladást tennünk az oszcilláció megindulása feltételeinek tisztázása terén [11].

A 80-as évek elején a szakirodalomban széles körű vita bontakozott ki a bromátoszcillátorokban való szabályozás mechanizmusával kapcsolatban. A problémát tisztázandó, foglalkoztunk a szabályozó köztitermék, a bromidion eredetével, az eredmények alapján módosítottuk az FKN-mechanizmust [12], elvégeztük a módosított mechanisztikus modell periódus- és alakérzékenység-vizsgálatát [13], és végül egy logikai programnyelv (MPROLOG) alapján értelmeztük a számított alakérzékenységeket [14].

4. PERTURBÁLT BROMÁTOSZCILLÁTOROK VIZSGÁLATA

A kémiai oszcillátorok dinamikus viselkedésének minél alaposabb megértéséhez szükséges annak vizsgálata, hogy bizonyos anyagoknak a rendszerbe való bevitele milyen módon változtatja meg az oszcilláció fő paramétereit (a frekvenciát, az amplitúdót, a preoszcillációs, illetve az oszcillációs szakasz hosszát, az oszcilláció időbeli szerkezetének jellegét stb.) A perturbensek hatásával már a BZ-reakciókkal kapcsolatos kutatások kezdeti szakaszán is foglalkoztak, de a részletekbe menő vizsgálatokról csak a 70-es évek második felétől olvashatunk [pl. 15, 16, 17].

Mivel felismertük, hogy bizonyos perturbációk a bromátoszcillátorok kémiájának jobb megértését segítik elő, rendszeres vizsgálatokba kezdtünk a 80-as évek elején. Az általunk



2. ábra Perturbált bromátoszcillátorok

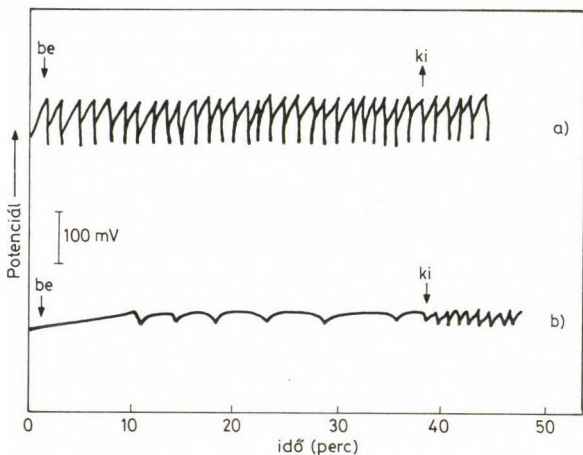
tanulmányozott perturbációkról a 2. ábra ad áttekintést.

A 2. ábrához kiegészítésül megjegyzem, hogy a katalizált bromátoszillátor a malonsavas BZ-rendszer, a nem katalizált bromátoszillátor pedig — a legtöbb esetben, de nem kizárólagosan — *p*-szubsztituált fenolt tartalmazott.

4.1. *A bromátoszillátorok perturbálása γ -sugárzással*

A Co-60 γ -sugárzás hatásának tanulmányozására az készítették, hogy egyes szerzők a hatást — amely a BZ-oszcilláció részleges vagy teljes gátlásában nyilvánul meg — sugárzás indukálta bromidképződésnek tulajdonították.

A kérdés tisztázására különböző katalizátort tartalmazó BZ-oszcillátorokat vizsgáltunk [18]. Eredményeink röviden az alábbiakban foglalhatók össze. Nagy bromátion-koncentráció ($> 0,1\text{M}$) esetében a γ -sugárzásnak nincs hatása a kémiai oszcillációra, függetlenül a katalizátor minőségétől. Alacsonyabb bromátoszillációnál a kémiai oszcilláció megszűnik, vagy frekvenciája jelentősen csökken, ha a katalizátor cérium(III) vagy mangán(II). Azon rendszerek dinamikus viselkedését, amelyekben $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ vagy $\text{Ru}(\text{dipy})_3^{2+}$ a katalizátor, a γ -sugárzás nem befolyásolja (3. ábra).



3. ábra. BZ oszcilláló rendszer viselkedése Co- γ besugárzás hatására. A rendszer összetétele: $[\text{BrO}_3^-] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{malon-sav}] = 0,20 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ M}$ és a) $4 \cdot 10^{-4} \text{ M Ru(dipy)}_3^{2+}$, b) $4 \cdot 10^{-4} \text{ M Ce}^{4+}$. be = a besugárzás megindítása; ki = a besugárzás leállítása. Dózisebesség: $2,74 \cdot 10^{18} \text{ eV/dm}^3\text{s}$ (158 400 r/h)

Megállapítottuk, hogy a hatás szempontjából a víz radiolízise során keletkező H-atomok játszanak fontos szerepet, mert ezek gátolják a cérium(III), illetve a mangán(II) oxidációját, a fémkomplexek azonban hidrogénatom „scavanger”-ként viselkednek. Tisztáztuk továbbá azt is, hogy a $\text{BrMA} + \text{H} \rightarrow \text{Br}^- + \dots$ reakciónak, és ezáltal a bromidion okozta inhibíciónak nincs szerepe a jelenség kialakulásában.

4.2. *A bromátoszczillátorok perturbálása bromidion-megkötő fémionokkal*

Az FKN-mechanizmus egyik leglényegesebb vonása, hogy a kémiai szabályozásban fontos szerepet tulajdonít a bromidionoknak. Mindez egyben azt is jelenti, hogy mindazok az ionok, amelyek a bromidionokat valamilyen módon (rosszul oldódó vegyületek vagy nagy stabilitású komplex alakjában) megkötik — csökkentve ezáltal a szabályozás szempontjából fontos szabad bromidionok mennyiségét —, meg kell hogy változtassák a kémiai oszcilláció alapvető paramétereit. Az ilyen típusú perturbensek hatásának vizsgálatától egyben azt is vártuk, hogy még egyértelműbbé válnak a bromidszabályozásra vonatkozó elképzeléseink.

Az ezüstion perturbálta rendszerekben végzett kísérleteink bár elsősorban arra irányultak, hogy az autokatalitikus lépésben egyidejűleg keletkező bromidionok és a brómmalonsav arányát meghatározzuk, részben folytatásai voltak NOSZTICZIUSZ [17] és RUOFF [19] idevonatkozó vizsgálatainak. Eredményeink igazolni látszanak RUOFF feltevését, miszerint a bromidion-elvonó lépés: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}$ sebességi állandója $10^4 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ nagyságrendű, továbbá, hogy az ilyen rendszerek dinamikus viselkedését a kissé módosított Oregonator modell jól tudja szimulálni, tehát a bromidsza-

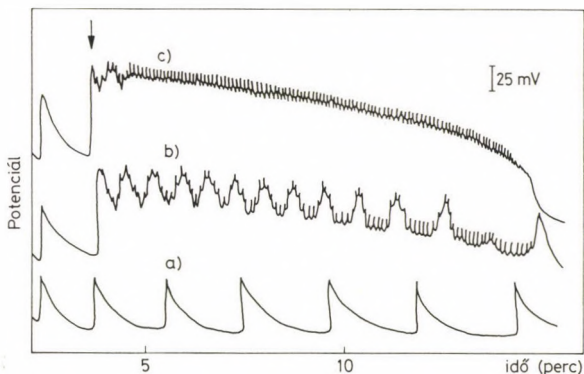
bályozás az ezüstion perturbálta rendszerekben is működik [20].

A sokoldalú és meggyőzőnek tűnő eredmények ellenére az ezüstion perturbálta BZ-rendszerekben fellépő oszcilláció értelmezése még mindig ellentmondásos. Az ellentmondásokat és a különböző nézeteket közelmúltban megjelent munkáinkban foglaltuk össze [21]. Ezen a helyen ezt a problémát tovább nem részletezem.

Vizsgáltuk az ezüstion hatását nem katalizált bromátoszillátorokra is. Azt tapasztaltuk, hogy az ezüstion indukálta jelenségek nagyon függnak az aromás vegyület szerkezeti felépítésétől [22]. Különösen figyelemre méltó az a változatos dinamikus viselkedés, amely az 1, 2, 3-trihidroxibenzolt tartalmazó rendszerekben figyelhető meg különböző ezüstion-mennyiség hozzáadása esetén (4. ábra). Érdekes megfigyelni, hogy bizonyos ezüstion-koncentrációnál az oszcilláció kaotikus jelleget mutat (*b*) görbe), amely a heterogén fázis megjelenésével áll kapcsolatban.

Igen részletesen foglalkoztunk a bromokomplekképző fémionok (Tl^{3+} , Hg^{2+}) hatásával, elsősorban azért, hogy a bromidszabályozással kapcsolatban további adatokhoz jussunk [23, 24, 25].

Mindkét fémion már igen kis koncentrációban (10^{-4} – $10^{-5}M$) jelentősen növeli a periódusidőt, kissé magasabb koncentrációértéknél gátolja az oszcillációt. Tovább növelve a koncentrációt a tallium(III)ion esetében nagy-



4. ábra. Ezüstionok hatása nem katalizált bromátoszillátorra.

$[\text{BrO}_3^-] = 0,10 \text{ M}$; $[1, 2, 3\text{-trihidroxibenzol}] = 0,05 \text{ M}$;

$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2,25 \text{ M}$

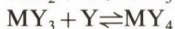
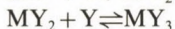
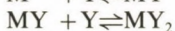
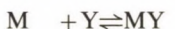
a) $[\text{Ag}^+] = 0$

b) $[\text{Ag}^+] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

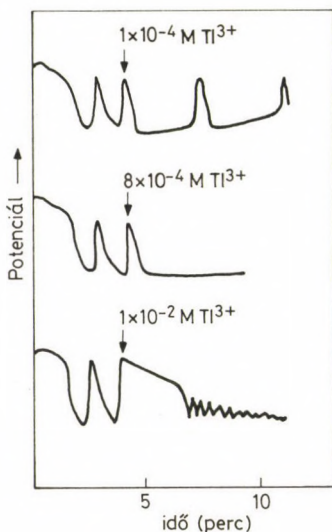
c) $[\text{Ag}^+] = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

frekvenciás, erősen csillapított oszcilláció jelenik meg. Ez a jelenség tallium(III)ion újbóli hozzáadására ismét fellép (5. ábra).

A Ti^{3+} és Hg^{2+} perturbálta BZ-rendszer viselkedését a bromidion-szabályozáson alapuló Oregonator modellel szimulálni lehet, ha a modellt kiegészítjük a bromokomplexek képződését és bomlását leíró egyensúlyokkal:



és a komplexképződés és -bomlás sebességi állandóit figyelembe vesszük. Ez utóbbi adat-



5. ábra. A Tl(III)ionok hatása a BZ-reakcióra.

A rendszer összetétele: $[\text{BrO}_3^-] = 0,05 \text{ M}$; $[\text{malonsav}] = 0,10 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,0 \text{ M}$ és $[\text{Ce}^{4+}] = 0,002 \text{ M}$

kat részben a ligandumszubsztitúciós reakciókra felírt összefüggések alapján számítottuk ki, részben az irodalomból vettük.

A különböző higany(II)-, illetve tallium(III)koncentrációnál kapott és számított periódusidőket az 1. táblázatban mutatjuk be.

A fémion-perturbációval kapcsolatban rendszeres vizsgálatokat a klasszikus BZ-rendszeren végeztük el, azonban számos nem katalizált bromátoszillátor esetében is tapasztaltunk periódusidő-növekedést a Tl^{3+} vagy Hg^{2+} hozzáadása esetében [23].

1. táblázat. A BZ-rendszer összetétele: 0,05M KBrO₃, 0,20M malonsav, 1,0M H₂SO₄ és 0,002M Ce³⁺

| [Me] · 10 ⁵ M | | Periódusidő (s) | |
|--------------------------|------------------|-----------------|-----------|
| Hg ²⁺ | Tl ³⁺ | Mért | Szimulált |
| — | — | 51 | 49 |
| 5,0 | — | 54 | 53 |
| 10,0 | — | 61 | 58 |
| 20,0 | — | 76 | 68 |
| | 2,0 | 98 | 78 |
| | 3,0 | 137 | 137 |
| | 4,0 | 167 | 176 |
| | 5,0 | 206 | 226 |

4.3. Halogenid és pszeudohalogenid perturbálta bromátoszillátorok

Már a BZ-reakciókkal kapcsolatos kutatások kezdeti szakaszában megfigyelték, hogy a kloridionok bizonyos koncentrációérték felett inhibiálják a kémiai oszcillációt, a bromidionok pedig — attól függően, hogy az oszcilláció mely fázisában juttatjuk a rendszerbe — vagy fáziseltolódást, vagy a periódusidő megnöveledést idéznek elő.

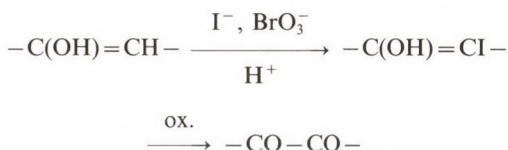
Hosszú időn keresztül a halogenid perturbációval kapcsolatban nem jelent meg közlemény, csupán a hetvenes évek második felében olvashattunk részletesen egyrészt a kloridionok hatásáról [15], másrészt a jodid indukálta oszcillációról [16].

Minket elsősorban azért érdekeltek a halogenid perturbálta rendszerek, mert vizsgálata-

ink során azt találtuk, hogy a *jodidionok jelenlétében* — bizonyos koncentrációtartományban — a nem katalizált bromátoszillátorok igen hosszan fenntartott oszcillációt mutatnak [26]. *p*-Szubsztituált fenolszármazékokat használva szerves szubsztrátumként, kapcsolatot véltünk felfedezni az aromás szubsztrátum szerkezeti felépítése és a jodidion indukálta oszcilláció fellépése között. Ezen túlmenőleg a jodidot tartalmazó aromás bromátoszillátorok gerjeszthetők és átmeneti bistabilitást is mutatnak [27].

A szerkezet-reaktivitás kapcsolatról ezen a helyen csak azt említem meg, hogy a *para*-szubsztituált, az oldalláncban aktív metilencsoportot tartalmazó fenolszármazékok esetében a jodidion hatása igen jelentős, ugyanakkor az aktív metilencsoport hiánya vagy oxidált volta (>CHOH) azt eredményezi, hogy a jodidion hozzáadása a rendszerhez nem vagy alig változtatja meg a nem katalizált bromátoszillátorok viselkedését.

A jelentős jodidhatást jodidion-katalízissel értelmezhetjük, amelynek fő lépései az aromás vegyület jódozódása és oxidatív dejódozódása:



A reakció részletes (43 lépéses) mechanizmusát a közelmúltban közöltük [28].

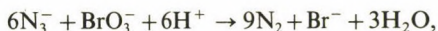
A jodidion indukálta oszcillációt az aromás jódegyülettel is ki lehet váltani, ha a jódatom az OH-csoporthoz képest *orto*-helyzetben van, vagyis ha végbement a mechanizmusban feltételezett oxidatív dehalogénezési reakció.

A katalizált bromátoszccillátorok esetében is hasonlóan — jodidion-katalízissal — értelmezhető a jodidion indukálta nagyfrekvenciás oszcilláció megjelenése a reakció kezdeti szakaszában [29].

A *bromidion hatását* is tanulmányoztuk, mind a katalizált, mind a nem katalizált bromátoszccillátorok esetében. Az előbbi esetben azt találtuk, hogy bizonyos bromidionkoncentráció-tartományban előoszcilláció jelenik meg. Tovább növelve a koncentrációt, azonnal induló oszcillációt tudunk regisztrálni.

Az általunk vizsgált nem katalizált rendszer esetében a bromidionok hatására jelentős frekvencianövekedést tapasztaltunk.

Az *azidion hatása* megegyezik a bromidion hatásával, ami azzal magyarázható, hogy az azidionok a bromáttal való nagyon gyors reakcióban bromidionokat termelnek:



és valójában a bromidionok hatását észleljük.

Nem várt, igen érdekes eredményeket kaptunk a kloridion perturbálta nem katalizált bromátoszccillátorok vizsgálata során.

A kloridion hatását bromátoszillátorokra JACOBS és EPSTEIN tanulmányozták részletesen [15], és a korai megfigyelésekkel megegyezően azt találták, hogy a kloridionok az oszcilláció inhibitorai. Ez az inhibíciós hatás azonban átmeneti, és mihelyt a kloridionok teljes mennyisége „inaktiválódik”, azaz szerves klórvegyületté vagy kloráttá alakul át, a kémiai oszcilláció ismét fellép.

A közelmúltban azonban FÖRSTERLING és munkatársai [30] azt a megfigyelést tették, hogy a cérium katalizálta BZ-rendszer esetében bizonyos kloridion-koncentráció tartományban néhány nagyfrekvenciás oszcilláció lép fel. A kloridion indukálta oszcilláció mechanisztikus okait is röviden érintik a szerzők. Megfigyeléseik helyességét saját kísérleteink is igazolják, és egyben azt is tapasztaltuk, hogy a jelenség a mangán katalizálta BZ-rendszerben is fellép.

A kloridionok ezen korábban nem tapasztalt hatása késztetett bennünket arra, hogy megvizsgáljuk, vajon a nem katalizált bromátoszillátorok dinamikus viselkedését is befolyásolják-e a kloridionok. Vizsgálatainkhoz azokat a *p*-szubsztituált fenolszármazékokat használtuk, amelyeket a jodidion hatásának vizsgálatánál is alkalmaztunk.

A kísérletek azt a meglepő eredményt adták, hogy a kloridionok jelenlétében igen jelentős mértékben megnő az oszcillációk száma és egyben az oszcilláció frekvenciája is. A klorid-

ionok távollétében csak néhány oszcillációt mutató rendszerekben több száz oszcilláció regisztrálható egy szűk kloridion-koncentráció tartományban.

A jelenség $\text{Cl}(+I)$ -nek (hipoklorossav) és $\text{Cl}(+III)$ -nak (klorit) a rendszerbe juttatása révén is kiváltható, a $\text{Cl}(+V)$ (klorát) azonban nem indukál semmiféle hatást. Mindez azzal magyarázható, hogy míg a $\text{Cl}(+I)$ és a $\text{Cl}(+III)$ a reagáló rendszerben kloridionná tud alakulni, addig a $\text{Cl}(+V)$ „inert” klórvegyületként viselkedik.

Érdekes volt tapasztalni azt is, hogy milyen jelentősen befolyásolja a rendszer viselkedését a kloridionok hozzáadásának ideje. Ha a reakció megindításakor a kloridionok már jelen vannak, vagy az utolsó reagenssel együtt juttatjuk be a rendszerbe a kloridionokat, a már említett több száz oszcilláció megfigyelhető. Ha a kloridionokat az utolsó reagens hozzáadása után egy-két másodperccel juttatjuk a reagáló rendszerbe, csak néhány, szabálytalan időközben megjelenő oszcilláció regisztrálható. Ha pedig ez az időtartam valamivel hosszabb, kémiai oszcilláció már egyáltalán nem lép fel.

Vizsgálataink ebben a vonatkozásban eddig azt tisztázták, hogy a bromát igen gyors reakcióban *orto*-kinonná alakítja a fenolszármazékot, és az átmeneti klórbeépülés szempontjából fontos *orto*-helyzetű szénatom eloxidálódik.

A klorid perturbálta aromás bromátoszillátorok dinamikus viselkedésével kapcsolatban még egy igen érdekes megfigyelés érdemel említést. A hőmérséklet hatását vizsgálva néhány, *p*-szubsztituált fenolszármazékot tartalmazó, kloridos rendszer esetében azt tapasztaltuk, hogy egy adott hőmérséklet alatt (a HME* esetében 21 °C alatt) kémiai oszcilláció nem lép fel. Azonban csupán 1 °C-kal emelve a reagáló rendszer hőmérsékletét, közel 280 nagyfrekvenciás (5—8 mp periódusidejű) oszcilláció regisztrálható. Az oszcillációk száma a hőmérsékletet emelve maximumon halad keresztül (25 °C-on 310 oszcilláció), és még 40 °C-on is 130 körüli. Tudomásunk szerint ez az első olyan megfigyelés, amely egy termikusan gerjeszthető kémiai rendszerre vonatkozik, azaz a kémiai rendszer igen kis hőmérsékletváltozás hatására a nem oszcilláló állapotból oszcilláló állapotba kerül [35].

* HME = 1-hidroxi-4-(1-hidroxi-2-metilamino)-etil-benzol

5. ZÁRÓ GONDOLATOK

Az oszcilláló kémiai reakciókat és a reagáló kémiai rendszerekben kialakuló struktúrákat (kémiai hullám, mozaikszerkezet stb.) tanulmányozó kutatókat igen gyakran megkérdezik, hogy van-e valamilyen kapcsolat a kémiai és biológiai oszcillátorok között, elősegítik-e kémiai kutatásaink a biooszcillátorok molekuláris mechanizmusának feltárását?

Ezekre és még számos ilyen jellegű kérdésre kategorikus igennel vagy nemmel nem lehet válaszolni. Ehhez meg kell vizsgálnunk az oszcilláló kémiai rendszerek összetételét, az oszcilláció kémiai feltételeit, a mechanisztikus modelleket, hogy csak a legfontosabbakat említsem.

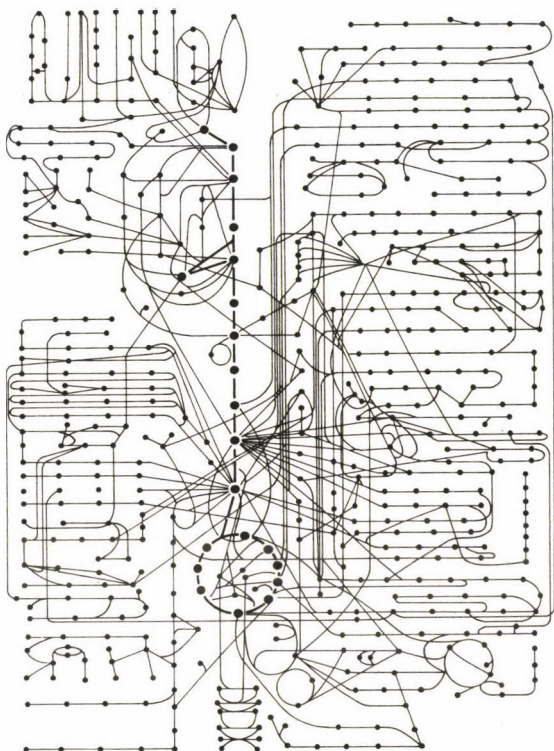
Az oszcilláló reakciók legnagyobb része erősen savas közegben játszódik le, és az egyik partner általában igen erős oxidálószer (BrO_3^- , ClO_2^- , H_2O_2 stb.), így a kémiai viszonyok nagyon távol vannak attól, amelyek az élő szervezetekre jellemzőek. Ismert azonban néhány olyan periodikus viselkedést mutató reakció, amelyben a molekuláris oxigén az oxidálószer, illetve olyan, amely a fiziológias pH közelében játszódik le. Különösen figyelemre méltóak az alábbi években felfedezett redoxifolyamatokhoz csatolt pH oszcilláto-

rok, amelyek esetleges biológiai vonatkozásairól is olvashatunk [31]. Nem nagy mértékű, de jól mérhető pH-oszcilláció kíséri a glikolízis folyamatát, és a periodikus pH-változás szinkronban jelenkezik két fontos köztitermék, a glukóz-6-foszfát és a fruktóz-6-foszfát koncentrációoszcillációjával. Periodikus pH-változás kíséri a valinomicin jelenlétében fellépő mitochondriális oszcillációt is.

A kutatócsoportom érdeklődésének középpontjában álló bromátoszczillátorok összetételüknél fogva egyáltalán nem biofilek. Azt azonban érdemes megjegyezni, hogy TROY hasonlóságot talált egy kémiai mechanizmusból megalkotott modell, az Oregonator gerjeszthetősége és az idegaxon mentén történő elektromos jelek terjedésére leírt, a Hodgkin—Huxley-modellből számítható küszöbjelenség között [32].

Abban nincs semmi meglepő, hogy a kémiai rendszerekből megalkotott modellek, amelyek a kémiai történéseket igen lemeztele-nített formában közlik, és amelyekben az autokatalitikus lépés(ek) és a visszacsatolási reakciók játsszák a fő szerepet, modellezni tudnak biológiai oszcillátorokat, legyen az szubcelluláris, sejtszintű vagy összetett biológiai rendszer „működtette” oszcillátor.

Attól azonban, hogy egy működő sejt oszcillátorainak kemizmusát megismerhessük, még igen távol vagyunk. Ezen véleményemet, azt hiszem, kellően alátámasztja a 6. ábra,



6. ábra. A sejtben lejátszódó metabolikus reakciók egy része
(500 reakció)

amely a sejtben végbemenő metabolikus reakciók egy részét mutatja be, középpontba helyezve az oszcilláló jelleggel lejátszódó glikolízist és a hozzá kapcsolódó citrátciklust [33].

És ekkor még egyáltalán nem vettük figyelembe azt, hogy a sejtmembránokban is fellép-

nek oszcillációk és kialakulhatnak térbeli struktúrák a kémiai reakciók, az anyagtranszport és egyéb fizikai jelenségek kapcsolatainak eredményeképpen.

A membránoszcillátorokkal kapcsolatban néhány olyan megfigyelést ismertetek, amelyeknek van némi vonatkozása az előadásomban tárgyalt problémakörhöz. Ma már egyre szélesebb körben vizsgálják olyan membránoszcillátorokat, amelyek az ízlelés és a szaglás biológiai folyamatait utánozzák. Ezen membránoszcillátorok bizonyos jellemzőit (pl. az oszcilláció időbeli szerkezetét, frekvenciáját vagy amplitúdóját) a membránt körülvevő oldatban lévő molekulák kémiai természete befolyásolja. Ezek a membránok tehát mint molekuláris felismerő „gépezetek” működnek, és az oszcilláció jellemzőiben kifejeződő válasz ad felvilágosítást arról, hogy milyen molekulaféleség van jelen a mintában. Külön említésre méltó, hogy a kalciumionok hatása a membránoszcillációra jelentősen eltér egyéb ionok hatásától. Ez feltételezhetően összefügg a kalciumionoknak a biológiai membránfolyamatokban játszott fontos szerepével. Ezek az ionok létesítenek ugyanis kapcsolatot a membránoszcillációk és a citoplazmában létrejövő oszcillációk, továbbá a növekedés és fejlődés, valamint a membrángerjeszthetőség között [34].

Igen jelentős különbség a kémiai és biológiai rendszerek között az is, hogy míg az előbbi a

termodinamikai egyensúly felé tart, addig az utóbbi a benne lejátszódó összes folyamat integrált egyensúlyának (homöosztázis) fenntartására törekszik, vagyis a belső környezet mindenfajta változását megpróbálja kivédeni és a benne lejátszódó folyamatokat stabilizálni.

Az általánosan elfogadott elképzelés az, hogy a bioritmusok ingadozása a környezet folytonos változásai nyomán fellépő átmeneti jelenség, és a külső zavar megszűntével mindenfajta élettani változó visszaáll a normális, stabil értékre. Alapos vizsgálatok azonban kiderítették, hogy egyes ritmusok (pl. szívritmus) sohasem jutnak homöosztatikus nyugvopontra, hanem kaotikus ingadozást mutatnak. A kaotikus viselkedésért (vagyis a ritmus nagy változékonyságáért) valószínűleg az idegrendszer a felelős, és ez kapcsolatba hozható az idegsejtek fraktálszerkezetével.

A kaotikus dinamikájú folyamatoknak az az előnyük, hogy szélsőséges körülmények között is működnek, és flexibilitásuknál fogva az állandóan változó környezeti viszonyokhoz alkalmazkodni tudnak. Az ilyen irányú megfigyelések felfokozzák az érdeklődést a kaotikus jelenségek tanulmányozása iránt, beleértve természetesen a kaotikus viselkedésű reagáló kémiai rendszereket is, másrészt arra készítetik a kutatókat, hogy tisztázzák, milyen szerepet játszik a káosz dinamikája és a fraktálok szerkeze a szervezet működésében. Alapvetően

fontos annak kiderítése, hogy az egyedfejlődés folyamatában miképpen alakulnak ki a fraktálszerkezetek, és a szervezet dinamikus jelenségei hogyan hoznak létre káoszt a szervezetünkben.

A kémiai és biológiai rendszerek közötti nagy különbségek ellenére tapasztalható olyan törekvés a két terület kutatói részéről, hogy egymás eredményeit és szemléletmódját minél jobban megismerjék. Úgy vélem, hogy az egyre szorosabb együttműködés igen jelentős eredményeket fog szolgáltatni már a közeli jövőben.

Kutatásaink folynak tovább, mind kísérleti vonalon, mind a kísérleti eredmények elméleti feldolgozása terén. Szinte minden hét hoz új, váratlan eredményeket, és ez még inkább ösztönöz minket arra, hogy törekedjünk minél alaposabban megismerni és értelmezni a kémiai rendszerek előbb bemutatott különös viselkedését. Ezek a reagáló rendszerek szerkezettel rendelkeznek; szerkezete van az időben lejátszódó folyamatoknak, és a szervezet (periódusidő, amplitúdó, ezek időbeli változása, esetleges szabálytalan viselkedés, potenciáltartomány-váltás, időszakos nem oszcilláló szakasz, kaotikus viselkedés) rendkívül sok információt rejt magában; és szerkezete van — és ez szemmel is látható — a nem kevert, gerjeszthető rendszerek szinte mindegyikének. Kémiai hullámok, különböző spirál- és mozaik-

szerkezetek jelennek meg hosszabb-rövidebb időre.

Mindezeket látva és észlelve bizonyára nem meglepő, ha Kepler gondolatával zárom előadásomat:

Ubi materia, ibi geometria.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Őszinte tisztelettel és a tanítvány hálájával gondolok tanítómesteremre, néhai Schulek Elemér professzor úrra. Ő vezetett be a tudományos munkába és adta át önzetlenül, gazdag tapasztalatait. Támogatója volt minden új elképzelésemnek és törekvésemnek. A vele töltött 15 év kitörölhetetlen nyomot hagyott gondolkodásomban.

Köszönettel tartozom utódjának, Szabó Zoltán professzor úrnak is, aki a Tanszék élére kerülve nemcsak hogy biztosította kutatásaim folytatásainak feltételeit, hanem figyelemmel kísérte munkámat és támogatására mindig számíthattam.

A tudományos eredmények elérése nemcsak egy adott személyen múlik. Bizonyára jóval kevesebbet értem volna el, ha nem dolgoznék jelenleg is olyan környezetben, ahol a tudományos munkának rangja és becsülete van, továbbá ha nem lennének és nem lettek volna jól felkészült és elmélyült tudással rendelkező munkatársaim, akik közül Orbán Miklóst, Burger Máriát, Nagy-Ungvárai Zsuzsannát, Varga Margitot és Györgyi Lászlót említem meg név szerint is.

Ezen a helyen szeretnék visszaemlékezni több évtizedre, a Koordinációs Kémiai, a Re-

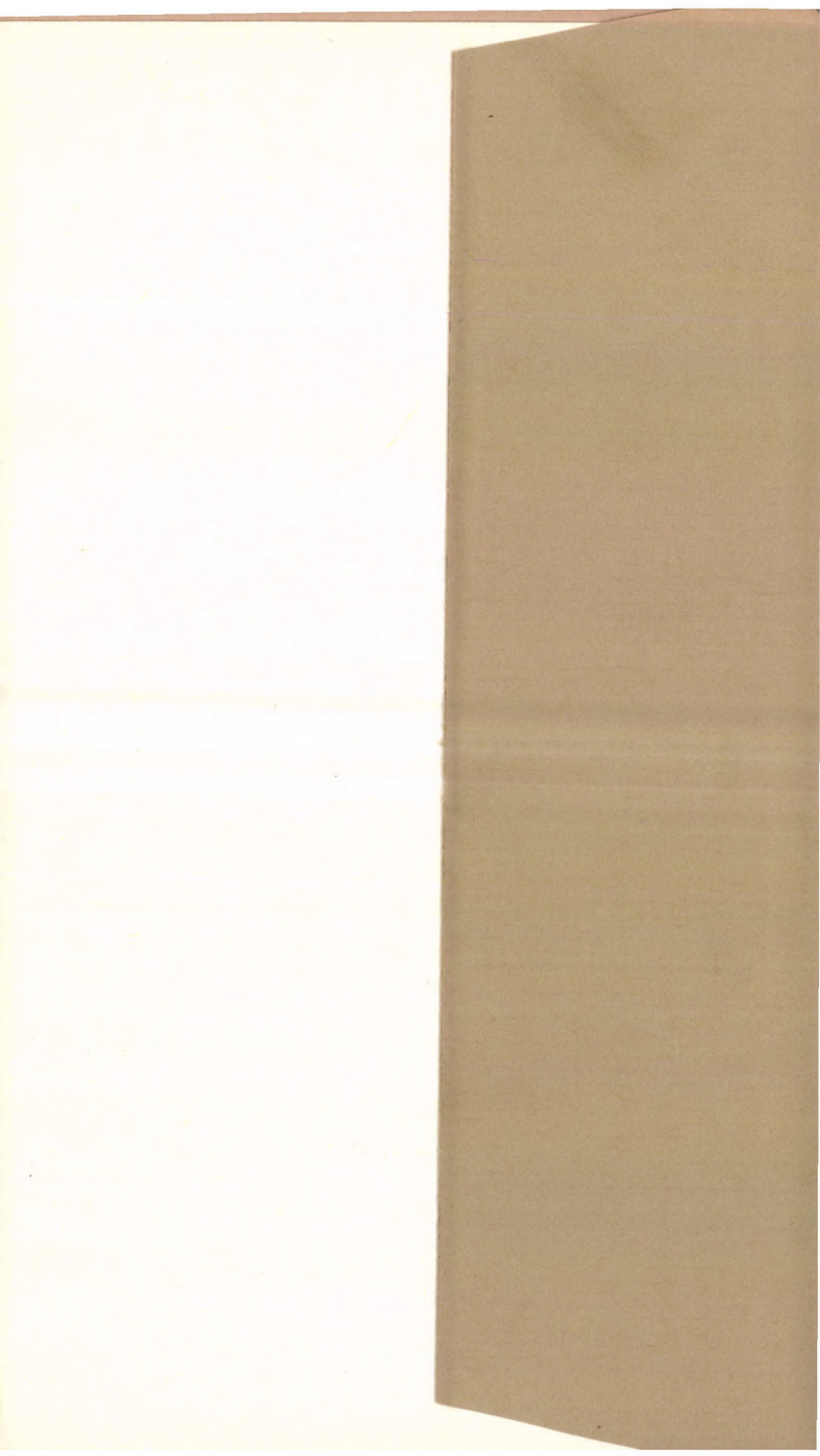
akciókinetika és Katalízis Munkabizottság és a Komplexkémiai Szakcsoporth kiváló kutatóira, a sokszor kemény, de mindig kollégiais vitákra.

IRODALOM

1. A. M. ZHABOTINSKIJ: Biofizika, **9**, 306 (1964); Dokl. Akad. Nauk SSSR **157**, 392 (1964)
2. R. J. FIELD, E. KÖRÖS, R. M. NOYES: J. Am. Chem. Soc. **94**, 8649 (1972)
3. R. J. FIELD, R. M. NOYES: J. Chem. Phys. **60**, 1877 (1974)
4. D. EDELSON, R. J. FIELD, R. M. NOYES: Int. J. Chem. Kin. **7**, 417 (1975)
5. L. GYÖRGYI, T. TURÁNYI, R. J. FIELD: J. Phys. Chem. **94**, 7162 (1990)
6. E. KÖRÖS, M. ORBÁN: Nature **273**, 371 (1978)
7. M. ORBÁN, E. KÖRÖS: J. Phys. Chem. **82**, 273 (1978)
8. M. ORBÁN, E. KÖRÖS, R. M. NOYES: J. Phys. Chem. **83**, 3056 (1979)
9. E. KÖRÖS: Nature **251**, 703 (1974)
10. E. KÖRÖS, M. ORBÁN, Zs. NAGY: Nature **242**, 12 (1973)
11. M. BURGER, E. KÖRÖS: J. Phys. Chem. **84**, 363 (1980)
12. M. VARGA, L. GYÖRGYI, E. KÖRÖS: J. Am. Chem. Soc. **107**, 4780 (1985)
13. L. GYÖRGYI, T. DEUTSCH, E. KÖRÖS: Int. J. Chem. Kin. **19**, 35 (1987)
14. L. GYÖRGYI, T. DEUTSCH, E. KÖRÖS: Int. J. Chem. Kin. **19**, 435 (1987)
15. S. JACOBS, I. R. EPSTEIN: J. Am. Chem. Soc. **98**, 1721 (1976)
16. R. J. KANER, I. R. EPSTEIN: J. Am. Chem. Soc. **100**, 4073 (1978)
17. Z. NOSZTICZIUS: J. Am. Chem. Soc. **101**, 3660 (1979)
18. E. KÖRÖS, G. PUTIRSKAYA, M. VARGA: Acta Chim. Hung. **110**, 295 (1982)
19. P. RUOFF: Z. Naturforsch. **38A**, 974 (1983)
20. M. VARGA, E. KÖRÖS: J. Phys. Chem. **90**, 4373 (1986)

21. R. M. NOYES, R. J. FIELD, H. D. FÖRSTERLING, E. KÖRÖS, P. RUOFF: *J. Phys. Chem.* **93**, 270 (1989); P. RUOFF, M. VARGA, E. KÖRÖS: *Accts. Chem. Res.* **21**, 326 (1988)
22. M. VARGA, E. KÖRÖS: *React. Kin. Cat. Lett.* **28**, 259 (1985)
23. E. KÖRÖS, M. VARGA, L. GYÖRGYI: *J. Phys. Chem.* **88**, 4116 (1984)
24. L. GYÖRGYI, M. VARGA, E. KÖRÖS: *React. Kin. Cat. Lett.* **28**, 275 (1985)
25. M. VARGA, L. GYÖRGYI, E. KÖRÖS: *J. Phys. Chem.* **89**, 1019 (1985)
26. M. VARGA, T. PAULÓ, E. KÖRÖS: *React. Kin. Cat. Lett.* **26**, 363 (1984)
27. P. RUOFF, M. VARGA, E. KÖRÖS: *J. Phys. Chem.* **91**, 5332 (1987)
28. L. GYÖRGYI, M. VARGA, E. KÖRÖS, R. J. FIELD, P. RUOFF: *J. Phys. Chem.* **93**, 2836 (1989)
29. E. KÖRÖS, M. VARGA: *J. Phys. Chem.* **86**, 4839 (1982)
30. SZ. MURÁNYI, H.-D. FÖRSTERLING: *Z. Naturforsch.* **45/a**, 135 (1990)
31. GY. RÁBAL, M. ORBÁN, I. R. EPSTEIN: *Accts. Chem. Res.* **23**, 258 (1990)
32. W. C. TROY: Mathematical modeling of excitable media in neurobiology and chemistry. In "Theoretical Chemistry" Vol. 4. (eds.: H. EYRING and D. HENDERSON) Academic Press, New York 1978. p. 133
33. B. ALBERTS et. al.: *Molecular biology of the cell*. Garland Publishing, Inc., New York 1983. p. 83
34. R. LARTER: *Chem. Rev.* **90**, 355 (1990)
35. E. KÖRÖS, K. KURIN: in "From phase transitions to chaos. Topics in modern statistical physics." (Eds.: G. GYÖRGYI, I. KONDOR, L. SASVÁRI, T. TÉL) World Scientific, Singapur 1992

A kiadásért felelős
az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója
A nyomdai munkálatokat
az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte
Felelős vezető: Zöld Ferenc
Budapest, 1992
Nyomdai táskaszám: 20874
Felelős szerkesztő: Nagy Tibor
Műszaki szerkesztő: Kiss Zsuzsa
Kiadványszám: I/46.
Megjelent: 1,97 (A/5) ív terjedelemben
HU ISSN 0236-6258



Ára: 70,- Ft